

Gabriela Pinto Scussiatto^{1,*}, Jadna Catafesta², Altair Soria Pereira^{1,3}, Naira Maria Balzaretti¹

¹Instituto de Física – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

²PGCIMAT – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

³Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

*gabriela.scussiatto@ufrgs.br

Introdução

Materiais cuja estrutura é formada pela interconexão de poliedros rígidos, quando submetidos a altas pressões geralmente apresentam transformações de fase estruturais. A família de cianetos metálicos, em particular, exibe o mecanismo de amorfização induzido por altas pressões.

O objetivo deste trabalho é observar efeitos desta amorfização nos modos vibracionais de dois compostos desta família: $\text{Zn}(\text{CN})_2$ e $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Procedimentos experimentais

• Processamento em alta pressão

Para geração de altas pressões foi utilizada uma câmara de bigornas de diamante (DAC, da sigla *Diamond Anvil Cell*). O funcionamento dela se dá, basicamente, por meio da compressão de dois diamantes contendo a amostra entre eles.



Figura 1: DAC utilizada nos experimentos. As bigornas de diamante estão no centro dos anéis de cobre. Um deles fixo no interior da DAC e o outro à direita, no hemisfério móvel do equipamento, o qual é colocado por cima ao fechar a DAC.

A amostra é colocada em um orifício de 250 μm feito em uma gaxeta de Waspaloy®, mostrada na Figura 2. Juntamente com a amostra a ser processada é adicionado um pequeno pedaço de rubi utilizado para medida da pressão a partir da variação do comprimento de onda da fluorescência do rubi com a pressão.

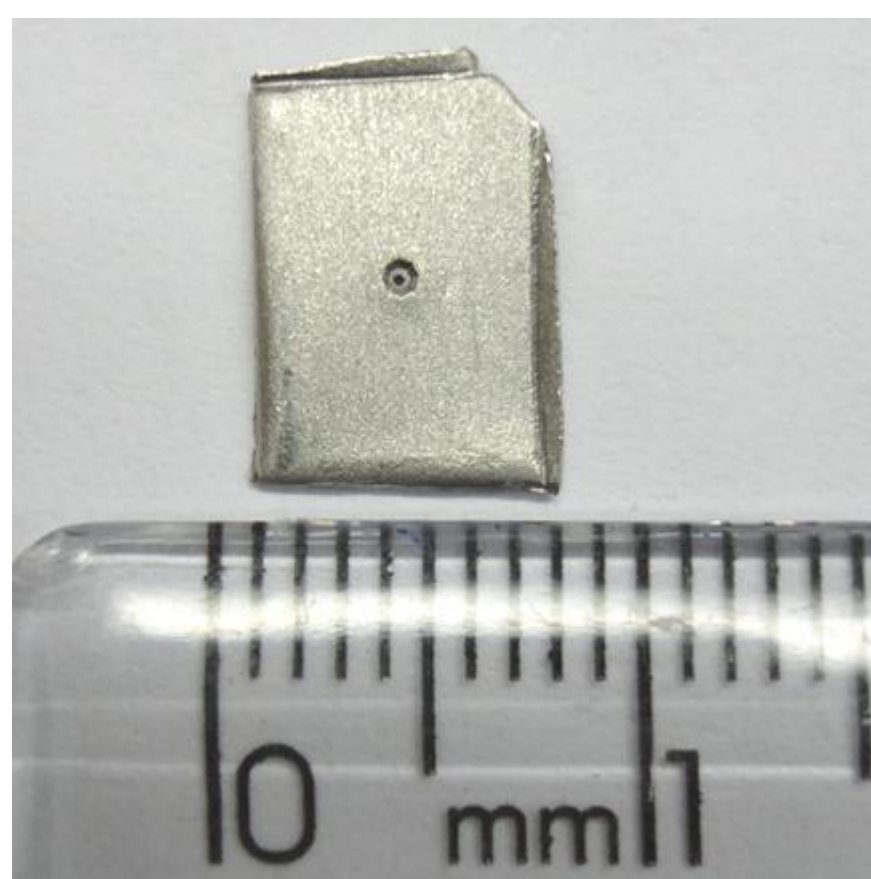


Figura 2: modelo de gaxeta usado nos experimentos. No centro a marcação feita pelos diamantes e no centro desta o orifício de 250 μm onde é colocada a amostra.

• Preparação das amostras

Com o sistema descrito foram processadas amostras de $\text{Zn}(\text{CN})_2$ e $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ em altas pressões e realizadas medidas de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) *in situ*. Por esses compostos absorverem radiação da região do espectro referente à faixa do infravermelho, foi necessário dispersá-los em KBr. O KBr é transparente ao infravermelho, não absorvendo assim a radiação incidente, além de ser um sólido macio que torna ainda mais hidrostática a pressão transmitida à amostra.

Referências

[1] H.K. Poswal, A.K. Tyagi, A. Lausi, S.K. Deb, S. M. Sharma. *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 136 (2009).

[2] J. Catafesta, C. A. Perottoni, A. S. Pereira. Pressure-induced amorphization of metal cyanides. In: The 48th EHPRG Conference, 2010, Uppsala. The 48th EHPRG Conference - Conference Booklet p. 72 (2010).

Resultados

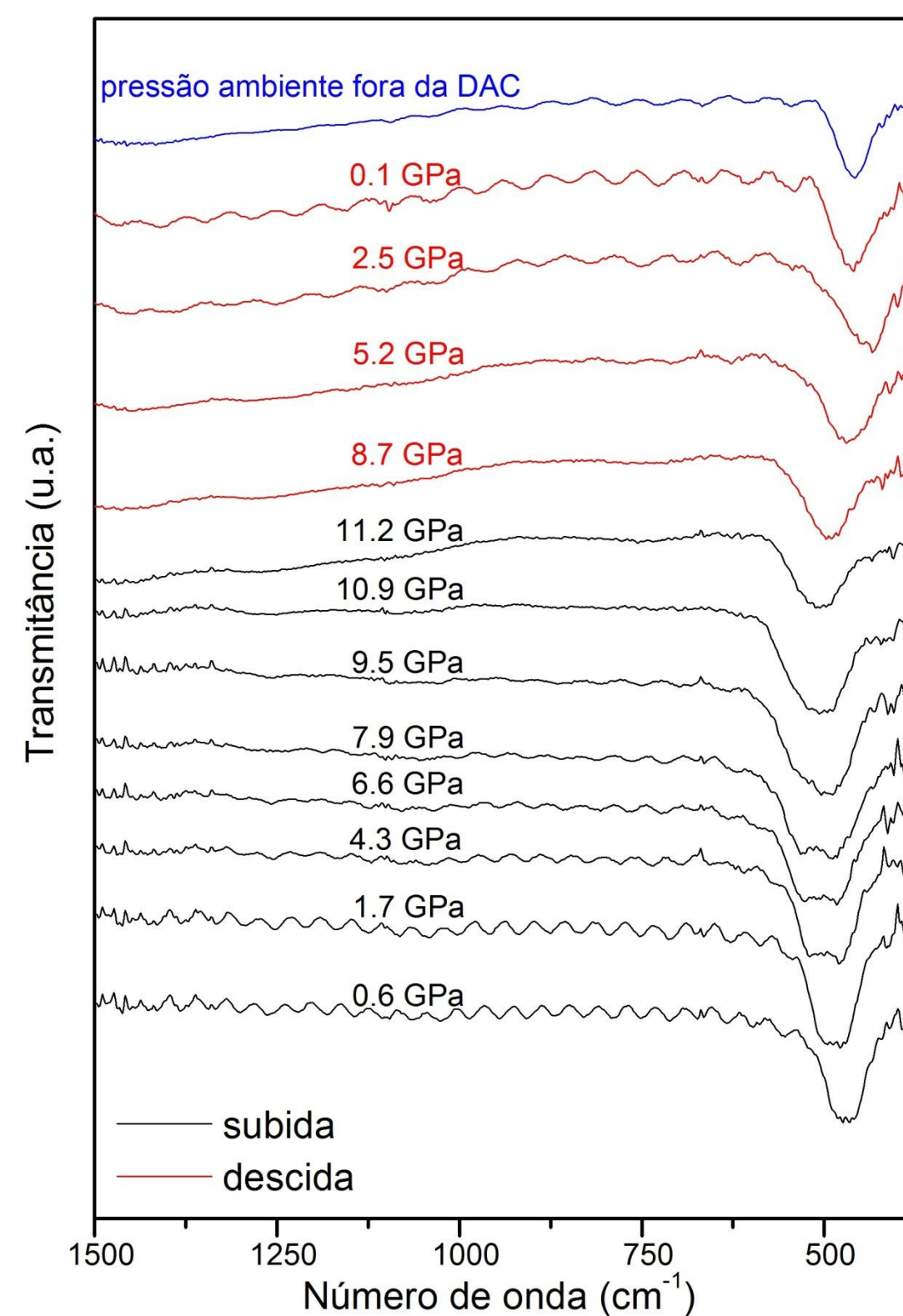


Figura 3: FTIR *in situ* do $\text{Zn}(\text{CN})_2$ processado em diferentes pressões.

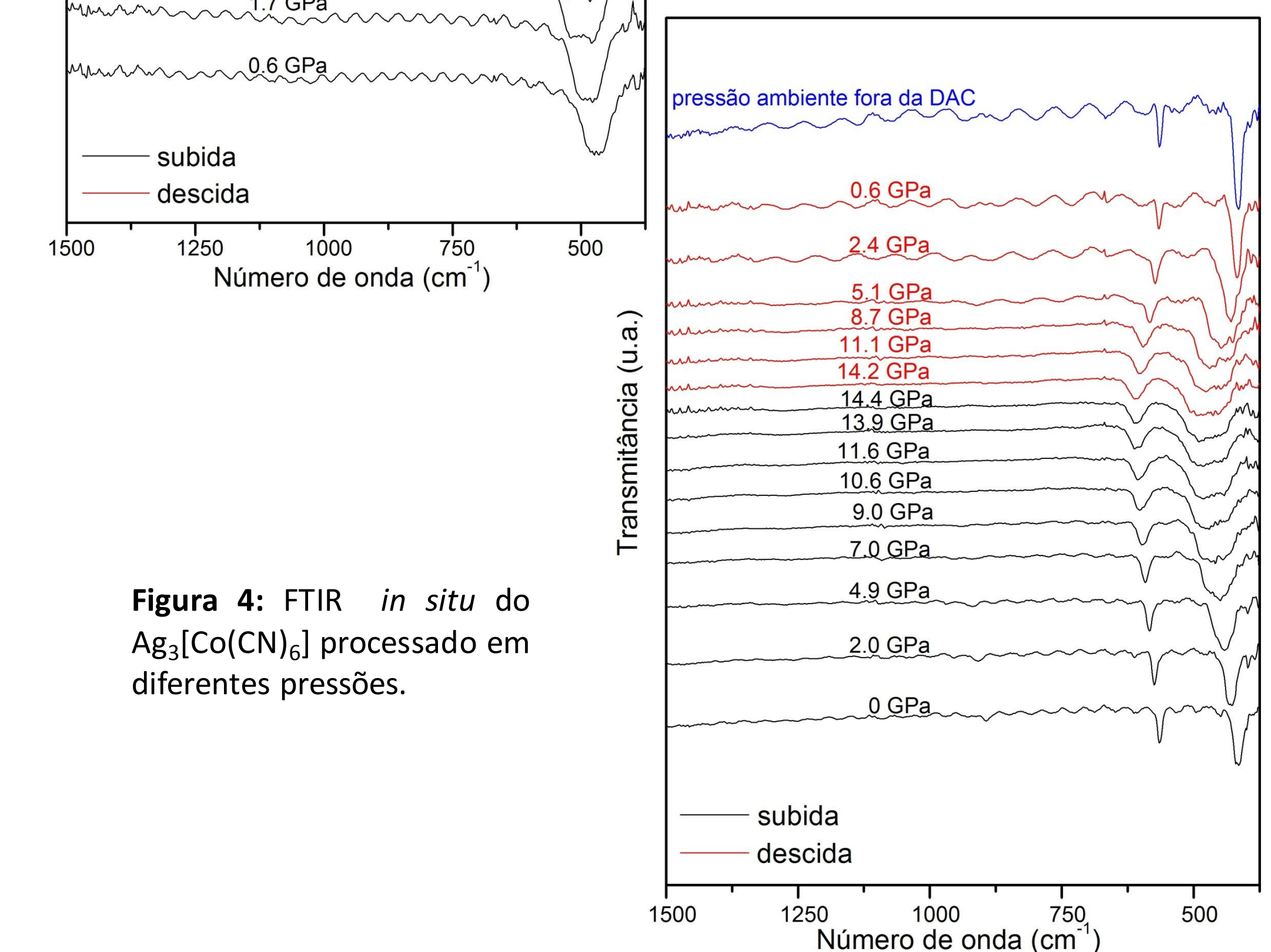


Figura 4: FTIR *in situ* do $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ processado em diferentes pressões.

	Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional
$\text{Zn}(\text{CN})_2$	~470	flexão Zn – CN
$\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	~415	flexão Ag – CN
	~560	estiramento Co – C

Tabela 1: relação entre número de onda (aproximado) e modo vibracional das amostras de $\text{Zn}(\text{CN})_2$ e $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Conclusão

Na amostra de $\text{Zn}(\text{CN})_2$ as alterações nos espectros de FTIR correlacionam muito bem as pressões nas quais foram observadas transformações de fase por difração de raios X, na presença de um meio transmissor de pressão diferente do KBr [1]. Porém, no nosso caso essas transformações são reversíveis. Acredita-se que esse fato se dê porque o KBr mantém a pressão hidrostática.

Para a amostra de $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, as alterações nos espectros de FTIR, ou seja, o alargamento do pico em, aproximadamente, 415 cm^{-1} indica maior deformação nas ligações Ag – CN em comparação com a dos octaedros CoC_6 , ligações Co – C, em 560 cm^{-1} [2].

O estudo por FTIR pode ser uma ferramenta muito interessante para investigar os mecanismos de transformações estruturais nessa classe de compostos.